(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/169145 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/004485

(22) 国際出願日: 2017 年 2 月 8 日(08.02.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-071014 2016 年 3 月 31 日(31.03.2016) JP

(71) 出願人: パナソニック I P マネジメント株式会社 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 風間 諒(KAZAMA Ryo). 竹内 正信(TAKEUCHI Masanobu). 辻 智輝(TSUJI Tomoki). 滝尻 学(TAKIJIRI Manabu).

(74) 代理人: 鎌田 健司, 外(KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 パナソニック I P マネジメント株式会社内 Osaka (JP).

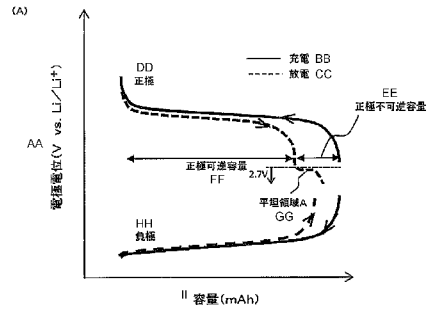
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

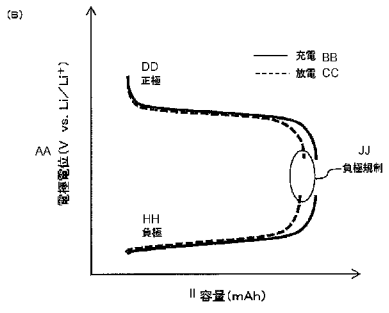
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) **Title**: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称 : 非水電解質二次電池





AA Electrode potential (V vs. Li/Li^+)
BB Charging
CC Discharging
DD Positive electrode
EE Positive electrode irreversible capacity
FF Positive electrode reversible capacity
GG Flat region A
HH Negative electrode
II Capacity
JJ Negative electrode-controlled

(57) **Abstract**: This non-aqueous electrolyte secondary battery is equipped with a positive electrode comprising: a positive electrode active substance containing a lithium-containing transition metal oxide; and a lithium compound derived from an irreversible substance irreversibly reacting with lithium at a voltage lower than the average operating voltage of the positive electrode active substance.

(57) 要約: 非水電解質二次電池は、リチウム含有遷移金属酸化物を含む正極活物質と、正極活物質の平均作動電圧より低い電圧で、リチウムと不可逆的反応を行う不可逆性物質由来のリチウム化合物とを含む正極、を備える。

WO 2017/169145 A1

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 非水電解質二次電池

技術分野

[0001] 本開示は非水電解質二次電池に関する。

背景技術

[0002] 非水電解質二次電池は、電気機器等の電源として使用されており、さらに、電気自動車（ＥＶ、ＨＥＶ等）の電源としても使用されつつある。そして、非水電解質二次電池は、例えば、エネルギー密度の向上、出力密度の向上、サイクル特性の向上等の更なる特性向上が望まれている。

[0003] 例えば、特許文献１には、良好な電池特性を得るために、正極活物質の平均放電電位より低い放電電位に放電容量を有する正極添加剤を正極に添加し、負極活物質の平均放電電位より高い放電電位を有する負極添加剤を負極に添加し、初回充電後の放電時に過放電させることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１３－１９７０５１号公報

発明の概要

[0005] これまで報告されている正極活物質、特にＮｉ含有率の高い正極活物質を用いた正極は、１サイクル目の充電放電効率が低く、正極規制となり易く、電池の放電末期における正極の電位は、深い電位まで急激に低下する傾向にある。このように、正極の電位が急激に低下する電位低下領域に至ると、正極活物質の体積変化や結晶構造変化等による構造劣化が大きくなるため、サイクル特性が低下する。

[0006] 本開示の目的は、電池の放電末期において、正極の電位が電位低下領域に至ることを抑制し、サイクル特性を改善する非水電解質二次電池を提供することにある。

[0007] 本開示の非水電解質二次電池は、リチウム含有遷移金属酸化物を含む正極

活物質と、正極活物質の平均作動電圧より低い電圧で、リチウムと不可逆的反応を行う不可逆性物質由来のリチウム化合物とを含む正極、を備える。

[0008] 本開示によれば、電池の放電末期において、正極の電位が電位低下領域に至ることを抑制し、サイクル特性を改善する非水電解質二次電池を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図１は充放電曲線を示し、（Ａ）は、従来の正極活物質を用いた正極の１サイクル目の充放電曲線であり、（Ｂ）は、従来の非水電解質二次電池の１サイクル目の充放電曲線である。

[図2]図２は充放電曲線を示し、（Ａ）は、不可逆性物質である$(C_xF)_n$を含む正極を備える非水電解質二次電池の１サイクル目の充放電曲線であり、（Ｂ）不可逆性物質である$(C_xF)_n$を含む正極を備える非水電解質二次電池の２サイクル目以降の充放電曲線である。

[図3]図３は実施形態の一例である非水電解質二次電池の模式断面図である。

[図4]図４は実施例１～４の電池Ａ１～Ａ４のＤＣＲの結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 図１（Ａ）は、従来の正極活物質を用いた正極の１サイクル目の充放電曲線であり、図１（Ｂ）は、従来の非水電解質二次電池の１サイクル目の充放電曲線である。従来知られている正極活物質、特にＮｉ含有率の高い正極活物質を用いた正極は、図１（Ａ）に示すように、通常的に電池として使用される正極の平均作動電圧（例えば、２．８Ｖ～４．３Ｖ　ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ＋）において、１サイクル目の充電と放電の間に大きな充放電容量差がある。この充放電容量差は、不可逆容量であり、不可逆容量に相当するリチウムイオンは、充電で正極から放出されたが、放電では吸蔵できないリチウムイオンである。そして、通常、１サイクル目の充電容量に対する放電容量の百分率を正極の充放電効率と呼ぶ。

[0011] 前述したように、これまで報告されている正極活物質（特にＮｉ含有率の高い正極活物質）を用いた正極の充放電効率は低いため、通常の非水電解質

二次電池では、図１（Ｂ）に示すように、１サイクル目の正極放電容量（正極可逆容量）が１サイクル目の負極放電容量より小さくなる正極規制となる。正極規制では、正極可逆容量以上のリチウム（正極不可逆容量分のリチウム）が負極から放出されるため、正極の電位は、図１（Ｂ）に示すように、通常的に電池として使用される平均作動電圧（例えば、２．８Ｖ～４．３Ｖ ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ$^{+}$）よりより低い電位低下領域（例えば、２．７Ｖ以下）に至り、正極活物質の構造劣化が引き起こされる。そして、１サイクル目において、負極から放出されるべき正極可逆容量以上のリチウム（余剰のリチウム）が正極側で消費されなければ、負極活物質中には正極可逆容量以上のリチウム（正極不可逆容量分のリチウム）が残存することになるため、２サイクル目以降においても、正極規制は維持される。したがって、電位低下領域による正極活物質の構造劣化が継続され、ひいては電池のサイクル特性が低下する。

[0012] そこで、本発明者らは鋭意検討した結果、正極に、正極活物質の平均作動電圧より低い電圧で、リチウムと不可逆的反応を行う不可逆性物質を添加して、過放電を行い、負極活物質中に残存する余剰のリチウム（正極不可逆容量分のリチウム）と不可逆性物質とを反応させ、不可逆性物質由来のリチウム化合物を形成することで、サイクル特性が改善されることを見出した。

[0013] ここで、正極活物質の平均作動電圧より低い電圧で、リチウムと不可逆的反応を行う不可逆性物質としては、例えばフッ化炭素等が挙げられる。フッ化炭素は、炭素質材料をフッ素化した物であって、一般式$(C_xF)_n$で表される。それらの中の代表的なものとして、$(CF)_n$、$(C_2F)_n$が挙げられる。

[0014] フッ化炭素とリチウムとは、非水電解液中で以下の不可逆的反応を行う。

$(C_xF)_n + nLi^{+} + ne^{-} \rightarrow nxC + nLiF$

この反応は、正極の平均作動電圧より低い電位領域（例えば、２．７Ｖ以下）で進行する。したがって、正極に不可逆性物質である$(C_xF)_n$を添加し、例えば１サイクル目の放電において、上記反応が進行する電位まで過放

電を行うことで、負極活物質中に残存する余剰のリチウム（正極不可逆容量分のリチウム）が、正極に添加した（C_xF）$_n$と反応し、図２（Ａ）に示す平坦領域Ａが見られる。その結果、負極活物質中に残存する余剰のリチウム（正極不可逆容量分のリチウム）が、１サイクル目の放電で不可逆なＬｉＦ（リチウム化合物）として正極に固定され、２サイクル目以降では正極から放出されない。このように、負極活物質中に残存する余剰のリチウムを正極に添加した（C_xF）$_n$で消費すれば、正極の平均作動電圧より低い電位低下領域での正極活物質の反応が抑えられ、正極活物質の構造劣化が抑制される。そして、負極活物質中には余剰のリチウムが残存していないため、２サイクル目以降の充放電では、図２（Ｂ）に示すように、正極の可逆容量の方が負極の可逆容量より大きくなる負極規制、或いは正極の可逆容量と負極の可逆容量がほぼ等しい状態となる。その結果、２サイクル目以降において、正極の放電電位は、通常的に電池として使用される平均作動電圧（例えば、２．８Ｖ～４．３Ｖ　ｖｓ．Ｌｉ／Li^+）より低い電位低下領域まで低下することが抑制されるため、正極活物質の構造劣化が抑制され、ひいては電池のサイクル特性の低下が抑制される。

[0015] 以下に、本開示の一態様である非水電解質二次電池の一例について説明する。実施形態の説明で参照する図面は、模式的に記載されたものであり、図面に描画された構成要素の寸法比率などは、現物と異なる場合がある。

[0016] ＜非水電解質二次電池の構成＞

図３は、実施形態の一例である非水電解質二次電池の模式断面図である。図３に示す非水電解質二次電池３０は、円筒型電池であるが、実施形態の非水電解質二次電池の構成は、これに限定されるものではなく、例えば、角型電池、ラミネート型電池等が挙げられる。

[0017] 図３に示す非水電解質二次電池３０は、負極１と、正極２と、負極１と正極２との間に介在するセパレータ３と、非水電解質（電解液）と、円筒型の電池ケース４と、封口板５と、を備える。非水電解質は電池ケース４内に注入されている。負極１と正極２とは、セパレータ３を介在させた状態で捲回

され、セパレータ３と共に捲回型電極群を構成している。この捲回型電極群の長手方向の両端部には、上部絶縁板６及び下部絶縁板７が装着され、電池ケース４内に収容される。正極２には正極リード８の一端が接続され、封口板５に設けられた正極端子１０には正極リード８の他端が接続されている。負極１には負極リード９の一端が接続され、電池ケース４の内底には負極リード９の他端が接続されている。リードと部材との接続は溶接等により行われる。電池ケース４の開口端部は、封口板５にかしめ付けられ、電池ケース４が封口されている。

[0018] ＜正極＞

正極２は、例えば金属箔等の正極集電体と、正極集電体上に形成された正極活物質層とで構成される。正極集電体には、アルミニウムなどの正極の電位範囲で安定な金属の箔、当該金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。

[0019] 正極活物質層は、正極活物質であるリチウム含有遷移金属酸化物と、前述の不可逆性物質由来のリチウム化合物とを有する。正極活物質層は、導電材及び結着材を更に含むことが好適である。

[0020] ［リチウム含有遷移金属酸化物］

リチウム含有遷移金属酸化物は、リチウム及び遷移金属元素を含む金属酸化物であれば特に制限されるものではない。しかし、１サイクル目の充放電効率が低く正極規制となり易い材料ほど、本実施形態によるサイクル特性の劣化抑制効果が高い。この点を考慮すれば、Ｎｉ含有率の高いリチウム含有遷移金属酸化物を用いることが好ましく、その中でも、例えば、一般式$Li_aNi_xM_{1-x}O_2$（０．９≦ａ≦１．２、０．８≦ｘ≦１、Ｍは、Ｃｏ、Ａｌ、Ｍｎから選択される１種以上の元素）で表されるリチウム含有遷移金属酸化物がより好ましい。具体的には、Ｎｉ－Ｃｏ－Ｍｎ系のリチウム遷移金属酸化物、Ｎｉ－Ｃｏ－Ａｌ系のリチウム含有遷移金属酸化物等が挙げられる。

[0021] 上記Ｎｉ－Ｃｏ－Ｍｎ系のリチウム含有遷移金属酸化物におけるＮｉとＣｏとＭｎとのモル比は、例えば、３３：３３：３３、５０：２０：３０、５

１：２３：２６、５５：２０：２５、７０：２０：１０、７０：１０：２０、等である。特に、容量向上の観点で、ＮｉとＣｏとＭｎのモルの総和に対するＮｉのモル比が、３３以上であることが好ましく、熱安定性の観点からＮｉのモル比が、６０以下であることが好ましい。

[0022] 上記Ｎｉ－Ｃｏ－Ａｌ系のリチウム含有遷移金属酸化物におけるＮｉとＣｏとＡｌとのモル比は、例えば、８２：１５：３、８２：１２：６、８０：１０：１０、８０：１５：５、８７：９：４、８８：９：３、９１：６：３、９５：３：２等である。特に、容量向上の観点で、ＮｉとＣｏとＡｌのモルの総和に対するＮｉのモル比が、８２以上であることが好ましく、熱安定性の観点からＡｌのモル比が、３以上であることが好ましい。

[0023] リチウム含有遷移金属酸化物の添加元素は、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ａｌに制限されるものではなく、他の添加元素を含んでいても良い。他の添加元素としては、例えば、リチウム以外のアルカリ金属元素、Ｍｎ、Ｎｉ、Ｃｏ以外の遷移金属元素、アルカリ土類金属元素、第１２族元素、第１３族元素及び第１４族元素が挙げられる。他の添加元素の具体例としては、例えば、ジルコニウム（Ｚｒ）、ホウ素（Ｂ）、マグネシウム（Ｍｇ）、チタン（Ｔｉ）、鉄（Ｆｅ）、銅（Ｃｕ）、亜鉛（Ｚｎ）、錫（Ｓｎ）、ナトリウム（Ｎａ）、カリウム（Ｋ）、バリウム（Ｂａ）、ストロンチウム（Ｓｒ）及びカルシウム（Ｃａ）等が挙げられる。これらの中では、Ｚｒが好適である。Ｚｒを含有することにより、リチウム含有遷移金属酸化物の結晶構造が安定化され、正極活物質層の高温での耐久性、及び、サイクル性が向上すると考えられている。リチウム含有遷移金属酸化物におけるＺｒの含有量は、Ｌｉを除く金属の総量に対して、０．０５ｍｏｌ％以上１０ｍｏｌ％以下が好ましく、０．１ｍｏｌ％以上５ｍｏｌ％以下がより好ましく、０．２ｍｏｌ％以上３ｍｏｌ％以下が特に好ましい。

[0024] ＜不可逆性物質由来のリチウム化合物＞

不可逆性物質由来のリチウム化合物は、不可逆性物質を含む正極を備える非水電解質二次電池を、正極活物質の平均作動電圧より低い電圧まで放電（

過放電）することにより得られる。前述したように、負極中の余剰のリチウムを不可逆性物質で消費して、不可逆性物質由来のリチウム化合物を生成させることで、正極活物質の構造劣化、電池のサイクル特性の劣化を抑制することができる。

[0025] 不可逆性物質由来のリチウム化合物を形成する際の放電条件については、放電終止電圧を不可逆性物質とリチウムとが反応する電位と負極からリチウムが脱離する電位との差以下に設定して、放電を行えば特に制限されるものではないが、負極活物質中の余剰のリチウムを効率的に不可逆性物質で消費させることができる点で、定電流放電とすることが望ましい。

[0026] 不可逆性物質は、正極活物質の平均作動電圧より低い電圧で、リチウムと不可逆的反応を行う物質であれば特に制限されるものではなく、例えば、一般式（C_xF）$_n$で表されるフッ化炭素、また金属酸化物、例えば、酸化スズ、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト等が挙げられる。これらの中では、フッ化炭素が好ましい。フッ化炭素とリチウムとの反応により、炭素が生成する（前述の反応式参照）。生成した炭素は正極の導電性を向上させるため、図４に示すように、正極の抵抗分極を低減することが可能となる。

[0027] フッ化炭素は、例えば、フッ素ガス雰囲気で、炭素材料を３００℃～６００℃で加熱することにより合成される。また、フッ化炭素は、例えば、炭素材料をフッ素化合物と共に１００℃程度で加熱することにより合成される。原料として用いられる炭素材料は、例えば、サーマルブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラック、気相成長炭素繊維、熱分解炭素、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズマイクロビーズ、石油コークス、石炭コークス、石油系炭素繊維、石炭系炭素繊維、木炭、活性炭、ガラス状炭素、レーヨン系炭素繊維、ＰＡＮ系炭素繊維等が挙げられる。

[0028] 正極中に添加される不可逆性物質の含有量は、負極活物質中の余剰リチウムを消費して、負極規制とすることができる量であることが好ましい。具体的には、負極活物質の種類、充填量、正極活物質の種類、充填量等にもよるが、正極中に添加される不可逆性物質の含有量は、リチウム化合物生成前の

状態で、正極活物質量に対して０．１質量％以上１質量％以下の範囲であることが好ましく、０．３質量％以上～０．９質量％以下の範囲であることがより好ましい。不可逆性物質の含有量が０．１質量％未満であると、電池を負極規制とすることが困難となる場合があり、１質量％を超えると、電池の抵抗増加、容量低下等に影響を及ぼす場合がある。（ＣＦ）$_n$の場合を例として、不可逆性物質の含有量を不可逆性物質由来のリチウム化合物の含有量に換算すると、正極活物質量に対して０．０８質量％以上～０．８４質量％以下の範囲であることが好ましく、０．２５質量％以上～０．７５質量％以下の範囲であることがより好ましい。なお、（ＣＦ）ｎを用いた場合、上記反応式から反応モル比は明らかであるので、各分子量（ＣＦ：３１、ＬｉＦ：２６）からの計算により、添加したフッ化炭素の量から生成するリチウム化合物の質量％（濃度）を導き出すことができる。

[0029] ［導電材］

導電材の例としては、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック及び黒鉛等の炭素材料等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0030] ［結着材］

結着材の例としては、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）及びポリフッ化ビニリデン（ＰＶｄＦ）等のフッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル（ＰＡＮ）、ポリイミド系樹脂、アクリル系樹脂、並びに、ポリオレフィン系樹脂等が挙げられる。また、これらの樹脂と、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）又はその塩（ＣＭＣ－Ｎａ、ＣＭＣ－Ｋ、ＣＭＣ-NH_4等、また部分中和型の塩であってもよい）、ポリエチレンオキシド（ＰＥＯ）等が併用されてもよい。これらは、単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0031] ＜負極＞

負極１は、例えば金属箔等の負極集電体と、負極集電体上に形成された負極活物質層とを備える。負極集電体には、銅などの負極の電位範囲で安定な

金属の箔、銅などの負極の電位範囲で安定な金属を表層に配置したフィルム等を用いることができる。負極活物質層は、リチウムイオンを吸蔵・脱離可能な負極活物質の他に、結着材を含むことが好適である。結着材としては、正極の場合と同様にＰＴＦＥ等を用いることもできるが、スチレン－ブタジエン共重合体（ＳＢＲ）又はこの変性体等を用いることが好ましい。結着材は、ＣＭＣ等の増粘剤と併用されてもよい。

[0032] 上記負極活物質としては、例えば天然黒鉛、人造黒鉛、リチウム、珪素、炭素、錫、ゲルマニウム、アルミニウム、鉛、インジウム、ガリウム、リチウム合金、予めリチウムを吸蔵させた炭素並びに珪素、及びこれらの合金並びに混合物等を用いることができる。

[0033] ＜セパレータ＞

セパレータ３には、イオン透過性及び絶縁性を有する多孔性シート等が用いられる。多孔性シートの具体例としては、微多孔薄膜、織布、不織布等が挙げられる。セパレータの材質としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、セルロース等が好適である。セパレータは、セルロース繊維層及びオレフィン系樹脂等の熱可塑性樹脂繊維層を有する積層体であってもよい。また、ポリエチレン層及びポリプロピレン層を含む多層セパレータであってもよく、セパレータの表面にアラミド系樹脂等の樹脂が塗布されたものを用いることもできる。

[0034] ＜非水電解質＞

非水電解質は、非水溶媒と、非水溶媒に溶解した電解質塩とを含む。

[0035] 電解質塩は、リチウム塩であることが好ましい。リチウム塩には、従来の非水電解質二次電池において支持塩として一般に使用されているものを用いることができる。例えば、$LiBF_4$、$LiClO_4$、$LiPF_6$、$LiAsF_6$、$LiSbF_6$、$LiAlCl_4$、ＬｉＳＣＮ、$LiCF_3SO_3$、$LiC(C_2F_5SO_2)$、$LiCF_3CO_2$、$Li(P(C_2O_4)F_4)$、$Li(P(C_2O_4)F_2)$、$LiPF_{6-x}(C_nF_{2n+1})_x$（１≦ｘ≦６、ｎは１又は２）、$LiB_{10}Cl_{10}$、ＬｉＣｌ、ＬｉＢｒ、ＬｉＩ、クロロボランリチウム、低級脂肪

族カルボン酸リチウム、$Li_2B_4O_7$、Ｌｉ（Ｂ(C_2O_4)$_2$）［リチウムービスオキサレートボレート（ＬｉＢＯＢ）］、Ｌｉ（Ｂ(C_2O_4)F_2）等のホウ酸塩類、ＬｉＮ（FSO_2）$_2$、ＬｉＮ（$C_lF_{2l+1}SO_2$）（$C_mF_{2m+1}SO_2$）｛ｌ、ｍは１以上の整数｝等のイミド塩類、$Li_xP_yO_zF_\alpha$（ｘは１～４の整数、ｙは１又は２、ｚは１～８の整数、αは１～４の整数）等が挙げられる。これらの中では、$LiPF_6$や$Li_xP_yO_zF_\alpha$（ｘは１～４の整数、ｙは１又は２、ｚは１～８の整数、αは１～４の整数）等が好ましい。$Li_xP_yO_zF_\alpha$としては、例えばモノフルオロリン酸リチウム、ジフルオロリン酸リチウム等が挙げられる。リチウム塩は、これらを１種単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

[0036] 非水溶媒としては、環状カーボネート類、鎖状カーボネート類、カルボン酸エステル類が例示できる。具体的には、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、メチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）、ジエチルカーボネート（ＤＥＣ）、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類；プロピオン酸メチル（ＭＰ）、プロピオン酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル等の鎖状カルボン酸エステル；及び、γ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）、γ－バレロラクトン（ＧＶＬ）等の環状カルボン酸エステル等が挙げられる。

[0037] 非水電解質はハロゲン置換体を含んでいてもよい。ハロゲン置換体の例としては、例えば、４－フルオロエチレンカーボネート（ＦＥＣ）等のフッ素化環状炭酸エステル、フッ素化鎖状炭酸エステル、メチル３，３，３－トリフルオロプロピオネート（ＦＭＰ）等のフッ素化鎖状カルボン酸エステル等が挙げられる。

実施例

[0038] 以下、実施例及び比較例を挙げ、本開示をより具体的に詳細に説明するが、本開示は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0039] ＜実施例１＞

［正極活物質の作製］

$NiSO_4$、$CoSO_4$及び$Al_2(SO_4)_3$を水溶液中で混合して共沈させることで得たニッケルコバルトアルミ複合水酸化物を焼成して、ニッケルコバルトアルミ複合酸化物を作製した。次に、当該複合酸化物と、炭酸リチウムとをらいかい乳鉢を用いて混合した。この混合物における、リチウムと、遷移金属であるニッケルコバルトアルミとの混合比（モル比）は１．１：１．０であった。この混合物を空気中において９００℃で１０時間焼成した後、粉砕することにより、Ｎｉ－Ｃｏ－Ａｌ系のリチウム含有遷移金属酸化物（正極活物質）を得た。そして、得られたリチウム遷移金属酸化物の元素分析をＩＣＰ発光分析法により行ったところ、遷移金属全体に対するＮｉ、Ｃｏ、Ａｌの各元素のモル比はそれぞれ８２：１５：３であった。

[0040] ［不可逆性物質］

フッ素ガス雰囲気で、炭素を３００～６００℃で加熱しフッ素化したフッ化炭素を不可逆性物質とした。

[0041] ［正極の作製］

上記正極活物質と、上記不可逆性物質（フッ化炭素）と、カーボンブラックと、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）とを、１００：０．３：１：０．９の質量比で混合した。当該混合物に分散媒としてＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）を添加して混練し、正極合材スラリーを調製した。次に、正極芯体であるアルミニウム箔上に正極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させて、アルミニウム箔に正極活物質層を形成した。このように正極活物質層を形成した正極芯体を所定のサイズに切り出し、圧延して、アルミニウムタブを取り付け、正極とした。

[0042] ［負極の作製］

黒鉛と、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）と、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）とを、１００：１：１の質量比で混合し、水を添加した。これを混合機（プライミクス製、Ｔ．Ｋ．ハイビスミックス）を用いて攪拌

し、負極合材スラリーを調製した。次に、負極芯体である銅箔上に負極合材スラリーを塗布し、塗膜を乾燥させた後、圧延ローラにより圧延した。こうして、銅箔の両面に負極活物質層が形成された負極を作製した。

[0043] ［非水電解質の調製］

エチレンカーボネート（ＥＣ）と、メチルエチルカーボネート（ＭＥＣ）と、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）を、３０：３０：４０の体積比で混合した。当該混合溶媒に、$LiPF_6$を１．２モル／リットルの濃度となるように溶解させ、さらにビニレンカーボネートを０．３質量％溶解させた。

[0044] ［電池の作製］

上記正極にアルミニウムリードを、上記負極にニッケルリードをそれぞれ取り付け、ポリエチレン製の微多孔膜をセパレータとして用い、セパレータを介して正極及び負極を渦巻き状に巻回することにより巻回型の電極体を作製した。この電極体を有底円筒形状の電池ケース本体に収容し、上記非水電解質を注入した後、ガスケット及び封口体により電池ケース本体の開口部を封口して、円筒型の非水電解質二次電池を作製した。

[0045] ［１サイクル目の充放電］

上記で作製した電池を用いて、２５℃の温度条件下、充放電電流１１ｍＡ、充電終止電圧４．２Ｖ、放電終止電圧１．５Ｖで充放電を１回行った。これを実施例１の電池Ａ１と称する。

[0046] ＜実施例２＞

上記正極活物質と、上記不可逆性物質（フッ化炭素）と、カーボンブラックと、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）とを、１００：０．６：１：０．９の質量比で混合したこと以外は、実施例１と同様に作製した。実施例２の電池を電池Ａ２と称する。

[0047] ＜実施例３＞

上記正極活物質と、上記不可逆性物質（フッ化炭素）と、カーボンブラックと、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）とを、１００：０．９：１：０．９の質量比で混合したこと以外は、実施例１と同様に作製した。実施例３の

電池を電池Ａ３と称する。

[0048] ＜実施例４＞

上記正極活物質と、上記不可逆性物質（フッ化炭素）と、カーボンブラックと、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）とを、１００：１．２：１：０．９の質量比で混合したこと以外は、実施例１と同様に作製した。実施例４の電池を電池Ａ４と称する。

[0049] ＜比較例１＞

上記不可逆性物質を添加しなかったこと以外は、実験例１と同様に作製した。比較例１の電池を電池Ｂ１と称する。

[0050] ＜比較例２＞

上記不可逆性物質を正極に添加せず、負極の作製において、黒鉛と、上記不可逆性物質、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）と、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）とを、１００：０．３：１：１の質量比で混合した。これ以外は実施例１と同様に作製した。比較例２の電池を電池Ｂ２と称する。

[0051] ＜比較例３＞

上記不可逆性物質を正極に添加せず、負極の作製において、黒鉛と、上記不可逆性物質、カルボキシメチルセルロース（ＣＭＣ）と、スチレン－ブタジエンゴム（ＳＢＲ）とを、１００：０．６：１：１の質量比で混合した。これ以外は実施例１と同様に作製した。比較例３の電池を電池Ｂ３と称する。

[0052] [不可逆性物質由来のリチウム化合物の確認]

実施例１～４の電池Ａ１～Ａ４の１サイクル目の正極の放電曲線には、２．０Ｖ付近に平坦領域が観察された。また、実施例１～４の充放電前及び充放電後の電池それぞれを分解して正極を取り出し、SEM-EDS測定を行った結果、充放電後の電池から取り出した正極のみ、上記の不可逆反応で生成した炭素とフッ素が隣接している状態や、未反応なフッ化炭素が均一な混合物として存在することが確認され、添加したフッ化炭素の量から推定されるフッ素

と炭素の比率と一致した。これらのことから、実施例１～４の正極には、不可逆性物質由来のリチウム化合物が形成されていると言える。また、EPMA測定においてもSEM-EDS測定と同様に上記の不可逆反応で生成した炭素とフッ素が隣接している状態や、未反応なフッ化炭素が均一な混合物として存在することを確認することが可能と推測される。

[0053] 一方、比較例１の電池Ｂ１の正極の放電曲線には、２．０Ｖ付近に平坦領域が観察されず、また、正極をSEM-EDS測定により測定しても、炭素とフッ素が隣接している状態や、均一な混合物の存在は確認されなかった。比較例２～３の電池Ｂ２～Ｂ３の１サイクル目の負極の充電曲線には、３．５Ｖ付近に平坦領域が観察された。また、比較例２～３の充放電前及び充放電後の電池それぞれを分解して、負極を取り出し、SEM-EDS測定を行った結果、充放電後の電池から取り出した負極のみ、上記の不可逆反応で生成した炭素とフッ素が隣接している状態や、未反応なフッ化炭素が均一な混合物として存在することが確認され、添加したフッ化炭素の量から推定されるフッ素と炭素の比率と一致した。これらのことから、比較例２～３の負極には、不可逆性物質由来のリチウム化合物が形成されていると言える。

[0054] [サイクル特性]

上記で作製した実施例１～４の電池Ａ１～Ａ４、比較例１～３の電池Ｂ１～Ｂ３を用いて、２５℃の温度条件下、充放電電流１１ｍＡ、充電終止電圧４．２Ｖ、放電終止電圧２．５Ｖでの充放電サイクル試験を３０回行った。

[0055] 比較例１の電池Ｂ１の３０サイクル後の容量劣化率を基準（１００％）として、実施例１～４の電池Ａ１～Ａ４及び比較例２～３の電池Ｂ２～Ｂ３の３０サイクル後の容量劣化率を算出した。その結果を表１に示す。

[0056]

[表1]

電池番号	正極	負極	容量劣化率（30サイクル後）
	(CF)n添加量（Li化合物量）/質量%	(CF)n添加量（Li化合物量）/質量%	
A1	0.3(0.25)	−	83%
A2	0.6(0.50)	−	67%
A3	0.9(0.75)	−	83%
A4	1.2(1.00)	−	87%
B1	−	−	100%
B2	−	0.3(0.25)	100%
B3	−	0.6(0.50)	100%

[0057] 表１の結果から明らかなように、負極にフッ化炭素を添加し、当該フッ化炭素由来のフッ化リチウムを負極に形成した比較例２～３の電池Ｂ２～Ｂ３は、サイクル特性の改善効果が見られなかった。これに対し、正極にフッ化炭素を添加し、当該フッ化炭素由来のフッ化リチウムを正極に形成した実施例１～４の電池Ａ１～Ａ４は、フッ化炭素を添加していない比較例１の電池Ｂ１より容量劣化率が低く、サイクル特性が改善されたと言える。特にフッ化炭素の添加量が正極活物質量に対して０．３質量%以上０．９質量%以下の範囲が好ましく、リチウム化合物の含有量に換算すると、正極活物質量に対して０．２５質量%以上～０．７５質量%以下の範囲が好ましいと言える。

[0058] [ＤＣＲの測定]

上記で作成した実施例１～４の電池Ａ１～Ａ４、比較例１の電池Ｂ１のＤＣＲを以下の条件で測定した。その結果を図４に示す。

・ＯＣＶ調整　２５℃の温度条件下において、２０ｍＡの電流密度で３．８Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ＋）まで定電流充電を行い、３．８Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ＋）の定電圧で電流密度が５ｍＡになるまで定電圧充電した。

・ＤＣＲ測定

上記ＯＣＶ調整後、２５℃の温度条件下において、２７．６ｍＡの電流密度で放電し、放電前の電圧と放電開始から１０秒後の電圧を測定した。測定した電圧を下記の式に適用し、各電池の初期ＤＣＲを算出した。

ＤＣＲ（Ω）＝（放電前の電圧－放電開始から１０秒後の電圧）／電流値

図４の結果から明らかなように、正極へフッ化炭素を添加することで、初回充放電の過放電時にフッ化炭素とリチウムとの反応により、炭素が生成する（前述の反応式参照）。生成した炭素は正極の導電性を向上させるため、正極の抵抗分極を低減することが可能となる。このようなフッ化黒鉛の性質から、正極に添加する前記正極活物質の平均作動電圧より低い電圧で、リチウムと不可逆的反応を行う物質としてはフッ化黒鉛が望ましい。

産業上の利用可能性

[0059] 本発明は、非水電解質二次電池に利用できる。

符号の説明

[0060] １　負極

２　正極

３　セパレータ

４　電池ケース

５　封口板

６　上部絶縁板

７　下部絶縁板

８　正極リード

９　負極リード

１０　正極端子

３０　非水電解質二次電池

請求の範囲

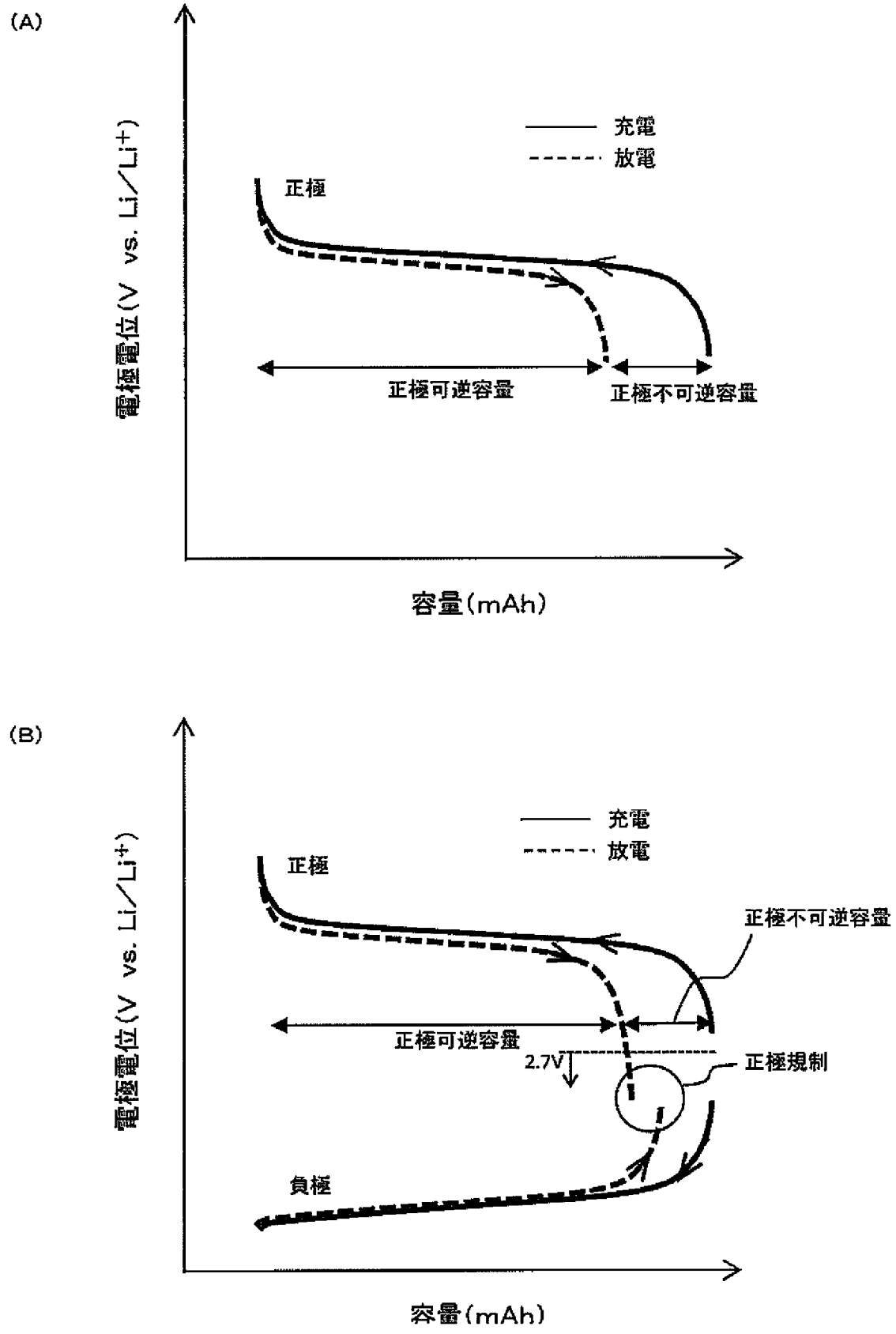
[請求項1] リチウム含有遷移金属酸化物を含む正極活物質と、前記正極活物質の平均作動電圧より低い電圧で、リチウムと不可逆的反応を行う不可逆性物質由来のリチウム化合物とを含む正極を備える、非水電解質二次電池。

[請求項2] 前記正極活物質は、一般式$Li_aNi_xM_{1-x}O_2$（０．９≦ａ≦１．２、０．８≦ｘ≦１、Ｍは、Ｃｏ、Ａｌ、Ｍｎから選択される１種以上の元素）で表されるリチウム含有遷移金属酸化物を含む、請求項１に記載の非水電解質二次電池。

[請求項3] 前記不可逆性物質はフッ化炭素を含む、請求項１又は２に記載の非水電解質二次電池。

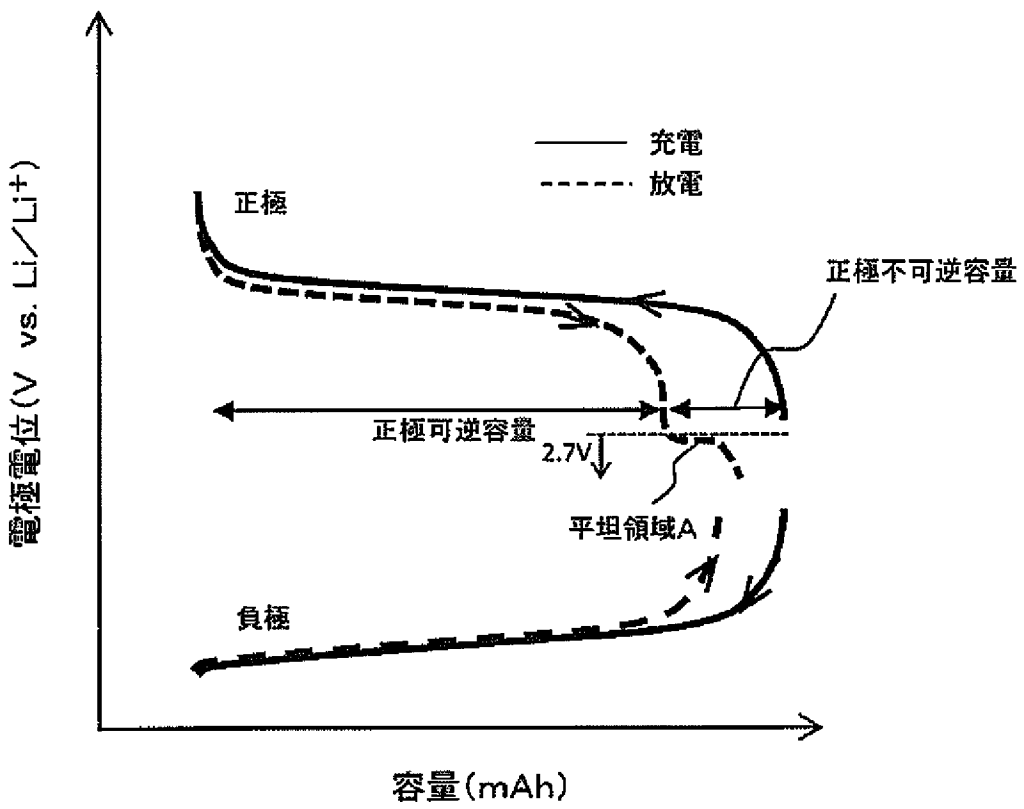
[請求項4] 前記不可逆性物質は、前記正極活物質量に対して、０．１質量％以上１質量％以下の範囲である、請求項１～３のいずれか１項に記載の非水電解質二次電池。

[図1]

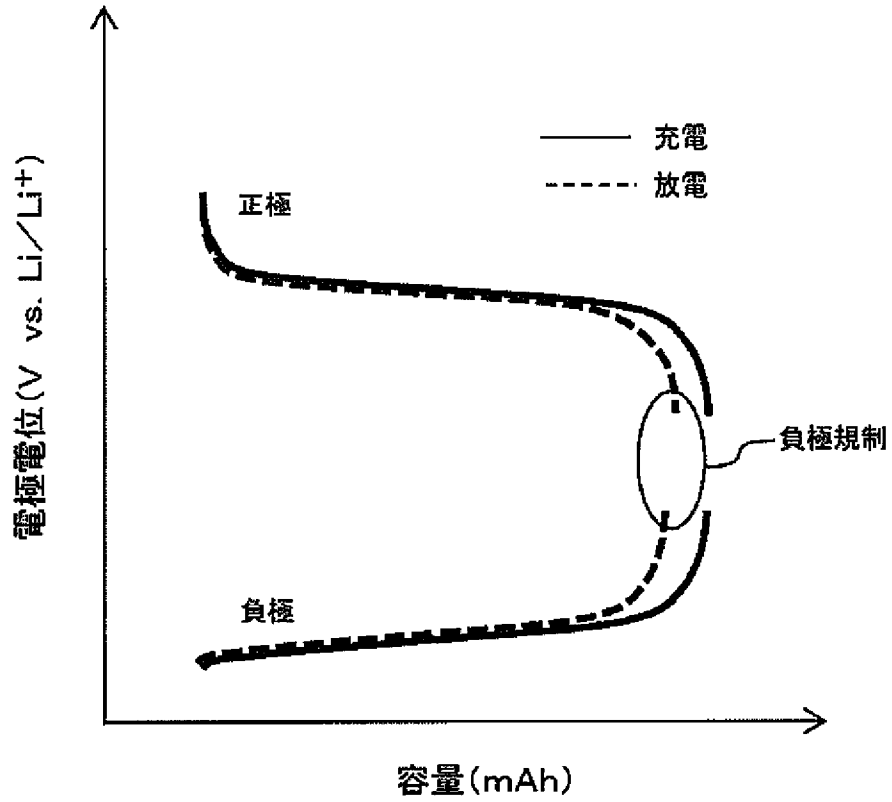

(A)
電極電位(V vs. Li/Li+)
充電
放電
正極
正極可逆容量
正極不可逆容量
容量(mAh)
(B)
電極電位(V vs. Li/Li+)
充電
放電
正極
正極不可逆容量
正極可逆容量
2.7V
正極規制
負極
容量(mAh)

[図2]

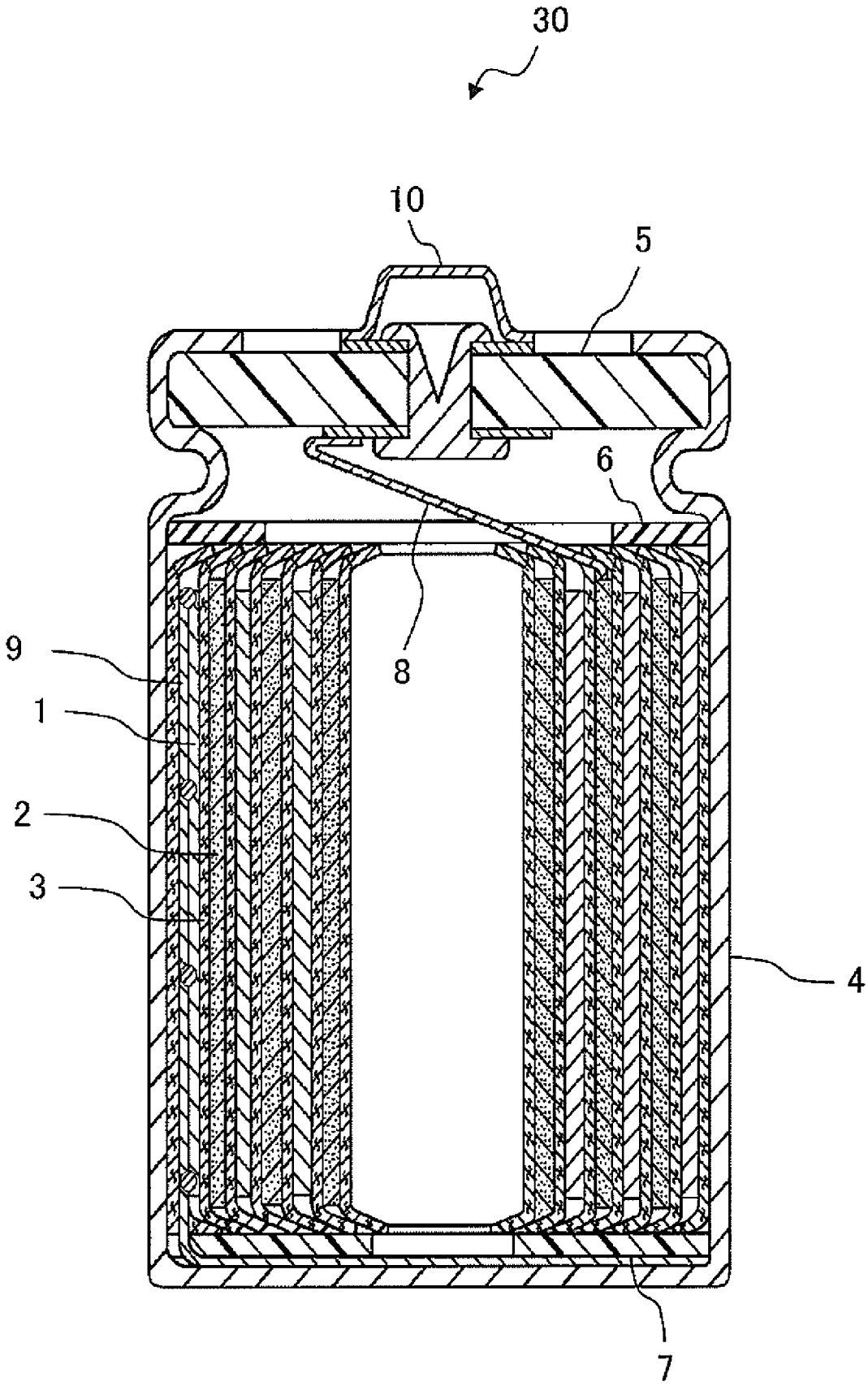
(A)


充電
放電
正極
正極不可逆容量
正極可逆容量
2.7V
平坦領域A
負極
電極電位(V vs. Li/Li+)
容量(mAh)

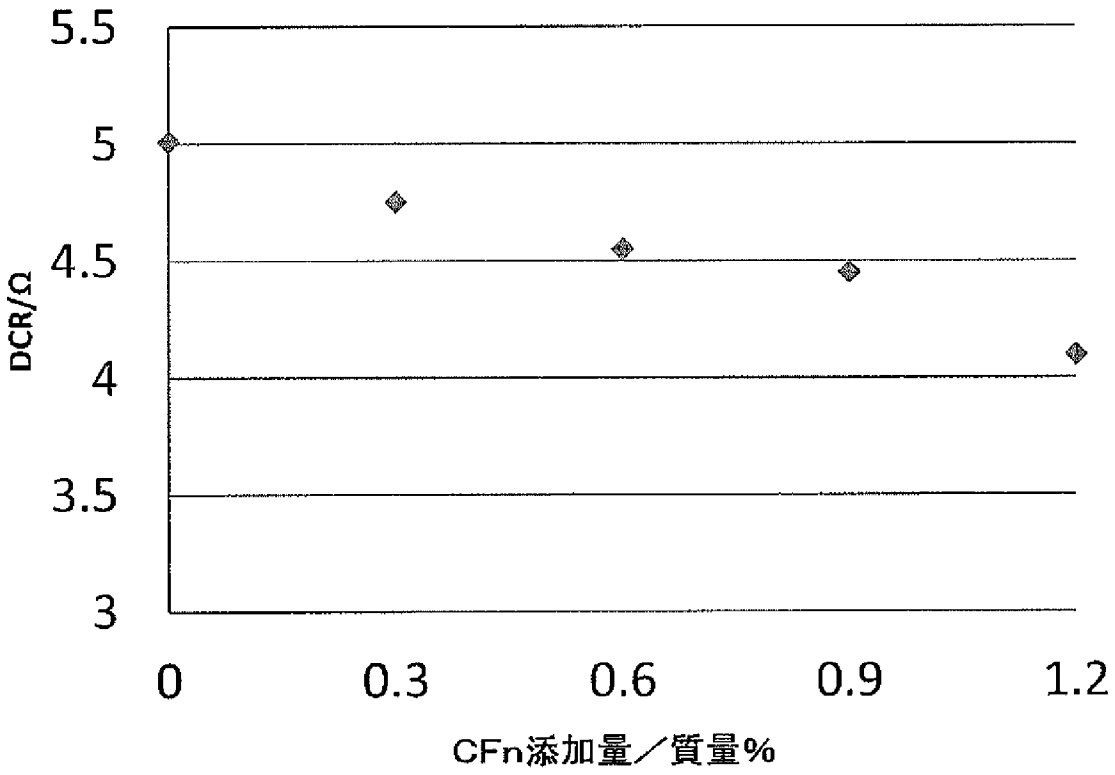
(B)


充電
放電
正極
負極規制
負極
電極電位(V vs. Li/Li+)
容量(mAh)

[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/004485

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/131(2010.01)i, *H01M4/505*(2010.01)i, *H01M4/525*(2010.01)i, *H01M4/62*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/131, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-115327 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 18 April 2003 (18.04.2003), claims 1, 2, 4, 7, 8; paragraphs [0030] to [0034], [0040], [0042] (Family: none)	1-4 2
X Y	WO 2014/181778 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 November 2014 (13.11.2014), paragraphs [0017], [0018], [0034], [0038], [0071] to [0073], [0080] (Family: none)	1,3,4 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
02 May 2017 (02.05.17)	16 May 2017 (16.05.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/004485

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2015-228290 A (SEI Corp.), 17 December 2015 (17.12.2015), paragraphs [0044] to [0048] & US 2017/0084920 A1 paragraphs [0077] to [0084] & CA 2948451 A1	1,3 2 4
X Y	JP 2006-512742 A (3M Innovative Properties Co.), 13 April 2006 (13.04.2006), claims 1, 2, 4, 24; paragraphs [0009], [0037]; fig. 2 to 8 & US 2004/0121234 A1 claims 1, 2, 4, 24; paragraphs [0050] to [0056]; fig. 2 to 8 & WO 2005/011044 A1 & EP 2178136 A2 & CA 2510651 A1 & CN 1729591 A	1,4 2
A	JP 5-47384 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 February 1993 (26.02.1993), entire text (Family: none)	1-4
A	JP 2008-532224 A (LG Chem, Ltd.), 14 August 2008 (14.08.2008), entire text & US 2006/0251967 A1 entire text & WO 2006/109947 A1 & CN 101147281 A	1-4
A	JP 2006-294469 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 26 October 2006 (26.10.2006), entire text & US 2008/0118837 A1 entire text & WO 2006/109495 A1 & CN 101160685 A	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／００４４８５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/131(2010.01)i, H01M4/505(2010.01)i, H01M4/525(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/131, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 2003-115327 A（三菱重工業株式会社）2003.04.18, 請求項１、２、４、７、８、段落００３０－００３４、００４０、００４２（ファミリーなし）	1-4 2
X Y	WO 2014/181778 A1（旭硝子株式会社）2014.11.13, 段落００１７、００１８、００３４、００３８、００７１－００７３、００８０（ファミリーなし）	1,3,4 2
X	JP 2015-228290 A（エス・イー・アイ株式会社）2015.12.17, 段落	1,3

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０２．０５．２０１７	１６．０５．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　３５５９
瀧　恭子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y A	００４４－００４８ & US 2017/0084920 A1,段落 0077-0084 & CA 2948451 A1	2 4
X Y	JP 2006-512742 A（スリーエム　イノベイティブ　プロパティズ　カンパニー）2006.04.13, 請求項１、２、４、２４、段落０００９、００３７、図２－８ & US 2004/0121234 A1,請求項 1,2,4,24,段落 0050-0056,図 2-8 & WO 2005/011044 A1 & EP 2178136 A2 & CA 2510651 A1 & CN 1729591 A	1,4 2
A	JP 5-47384 A（松下電器産業株式会社）1993.02.26, 全文（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2008-532224 A（エルジー・ケム・リミテッド）2008.08.14, 全文 & US 2006/0251967 A1,全文 & WO 2006/109947 A1 & CN 101147281 A	1-4
A	JP 2006-294469 A（松下電器産業株式会社）2006.10.26, 全文 & US 2008/0118837 A1,全文 & WO 2006/109495 A1 & CN 101160685 A	1-4